

PAT-NO: JP02001042556A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001042556 A

TITLE: IMAGE FORMING METHOD, IMAGE FORMING DEVICE AND DEVELOPER  
USED IN SAME

PUBN-DATE: February 16, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
YAMAZAKI, HIROSHI	N/A
TADOKORO, HAJIME	N/A
YAMANE, KENJI	N/A
KOZURU, HIROYUKI	N/A
KUSHI, SAYURI	N/A
ITAMI, AKIHIKO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KONICA CORP	N/A

APPL-NO: JP11221267

APPL-DATE: August 4, 1999

INT-CL (IPC): G03G005/147, G03G009/08

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an image forming method and an image forming device which prevent the deterioration of the surface of an electrophotographic photoreceptor and the peeling of a film from the surface and ensure high durability and to obtain a developer used in the image forming device.

SOLUTION: An electrostatic latent image formed on an electrophotographic photoreceptor is developed with a toner-containing developer, the resulting toner image is transferred to an image support and the electrophotographic photoreceptor with residual toner is cleaned. The electrophotographic photoreceptor has a photosensitive layer on the electrically conductive substrate and the surface layer of the photosensitive layer contains a siloxane resin having structural units with electric charge transfer properties and also

having a crosslinked structure. The toner contains at least a low molecular weight polyolefin having a molecular weight distribution in which the ratio of Mw to Mn is 1.1-4.0.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-42556  
(P2001-42556A)

(43) 公開日 平成13年2月16日 (2001.2.16)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 G 5/147 9/08	5 0 2	G 0 3 G 5/147 9/08	5 0 2 2 H 0 0 5 3 6 5 2 H 0 6 8

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願平11-221267	(71) 出願人	000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
(22) 出願日	平成11年8月4日 (1999.8.4)	(72) 発明者	山崎 弘 東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内
		(72) 発明者	田所 肇 東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内
		(72) 発明者	山根 健二 東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像形成方法及び画像形成装置及びそれに用いる現像剤

(57) 【要約】

【課題】 電子写真に用いる感光体表面の劣化や膜剥がれを防止し、耐久性の高い画像形成方法及び画像形成装置及びそれに用いる現像剤を提供する。

【解決手段】 電子写真感光体上に形成された静電潜像を、トナーを含む現像剤により現像して得たトナー像を画像支持体に転写し、電子写真感光体上に残留したトナーをクリーニングする画像形成方法において、該電子写真感光体が導電性支持体上に感光層を有し、その表面層は電荷輸送性能を有する構造単位を有し、且つ架橋構造を有するシロキサン系樹脂を含有する層であり、前記トナーは少なくとも  $M_w/M_n$  が 1.1~4.0 の分子量分布を有する低分子量ポリオレフィンを含有することを特徴とする画像形成方法。

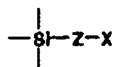
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電子写真感光体上に形成された静電潜像を、トナーを含む現像剤により現像して得たトナー像を画像支持体に転写し、電子写真感光体上に残留したトナーをクリーニングする画像形成方法において、該電子写真感光体が導電性支持体上に感光層を有し、その表面層は電荷輸送性能を有する構造単位を有し、且つ架橋構造を有するシロキサン系樹脂を含有する層であり、前記トナーは少なくともMw/Mnが1.1～4.0の分子量分布を有する低分子量ポリオレフィンを含有することを特徴とする画像形成方法。

【請求項2】 電子写真感光体が、シロキサン結合を有し、且つ下記一般式(1)で示される構造を有する樹脂を含有する表面層を有することを特徴とする請求項1記載の画像形成方法。

【化1】

一般式(1)



X：電荷輸送性付与基

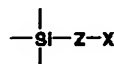
Z：結合基

【請求項3】 電子写真感光体上に形成された静電潜像を、トナーを含む現像剤により現像して得たトナー像を画像支持体に転写し、電子写真感光体上に残留したトナーをクリーニングする画像形成装置において、該電子写真感光体が導電性支持体上に感光層を有し、その表面層は電荷輸送性能を有する構造単位を有し、且つ架橋構造を有するシロキサン系樹脂を含有する層であり、前記トナーは少なくともMw/Mnが1.1～4.0の分子量分布を有する低分子量ポリオレフィンを含有することを特徴とする画像形成装置。

【請求項4】 電子写真感光体がシロキサン結合を有し、且つ下記一般式(1)で示される構造を有する樹脂を含有する表面層を有する感光体であることを特徴とする請求項3記載の画像形成装置。

【化2】

一般式(1)



X：電荷輸送性付与基

Z：結合基

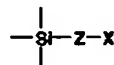
【請求項5】 電子写真感光体上に形成された静電潜像を、トナーを含む現像剤により現像して得たトナー像を画像支持体に転写し、電子写真感光体上に残留したトナーをクリーニングする画像形成方法に用いる現像剤において、該電子写真感光体が導電性支持体上に感光層を有

し、その表面層は電荷輸送性能を有する構造単位を有し、且つ架橋構造を有するシロキサン系樹脂を含有する層であり、前記トナーは少なくともMw/Mnが1.1～4.0の分子量分布を有する低分子量ポリオレフィンを含有することを特徴とする現像剤。

【請求項6】 電子写真感光体がシロキサン結合を有し、且つ下記一般式(1)で示される構造を有する樹脂を含有する表面層を有する感光体であることを特徴とする請求項5記載の現像剤。

【化3】

一般式(1)



X：電荷輸送性付与基

Z：結合基

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真感光体による画像形成方法と画像形成装置及びそれに用いる現像剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、複写機、プリンタ、ファクシミリ等の画像形成技術の発達は著しく、その中で最も多く用いられているのは、電子写真方式に代表される静電画像形成方法に属するものである。

【0003】その理由は、電子写真方式等の静電画像形成方法は、高画質画像を高速で得られること、モノクロだけでなくカラー画像形成も可能なこと、長期間の使用にも耐える耐久性、安定性を有していることにあると考えられる。

【0004】この電子写真方式とは、いわゆる感光体表面を全面帯電した後に、形成すべき画像に対応した露光を与えて静電潜像を形成させる。その後静電潜像をトナーで可視化することで画像を形成する方式である。

【0005】近年、電子写真感光体は有機光導電性物質を含有する有機感光体が最も広く用いられている。有機感光体は可視光から赤外光まで各種露光光源に対応した材料が開発し易いこと、環境汚染のない材料を選択できること、製造コストが安いこと等が他の感光体に対して有利な点であるが、唯一の欠点は強度が弱く、多数枚の複写やプリント時に感光体表面の劣化や傷の発生がある事である。

【0006】このような感光体は、一般にアルミニウムまたはアルミニウム合金からなる導電性支持体上に、有機系電荷発生物質を蒸着したり、有機系電荷発生物質と結着剤としての有機高分子樹脂とを溶剤に混合した塗布液を塗布したりして電荷発生層を形成し、その上に、有機系電荷輸送物質と結着剤としての有機高分子樹脂とを溶剤に混合した塗布液を塗布して電荷輸送層を形成する

方法で製作される。

【0007】電子写真においては、感光体を一様に帯電させた後、露光によって画像様に電荷を消去して静電潜像を形成し、その静電潜像をトナーによって現像して可視化した後、次いでそのトナー像を紙等の画像支持体に転写、定着させる。

【0008】しかしながら、感光体上のトナーは全てが転写されることはなく、一部のトナーは感光体に残留し、この状態で繰り返し画像形成した場合、残留トナーの影響で潜像形成が乱されるため汚れない高画質な画像を得ることができない。このため、残留トナーの除去が必要となる。クリーニング手段にはファブラス、磁気ブラシまたはブレード等が代表的であるが、性能、構成等の点からブレードが主に用いられている。このときのブレード部材としては、板状のゴム弾性体が一般的である。

【0009】このように、電子写真感光体の表面は、帯電器、現像器、転写器、及びクリーニング器等により、電気的、機械的な外力が直接加えられるため、それらに対する耐久性が要求される。特に摺擦による感光体表面の摩耗や傷の発生、異物の混入や紙詰まり処理時の衝撃等による膜剥がれに対する機械的耐久性が要求される。

【0010】上記のような要求される様々な特性を満たすため、これまで種々の検討がなされてきた。

【0011】機械的耐久性に関しては、有機感光体の表面にBPZポリカーボネートをバインダー（結着樹脂）として用いることにより、表面の摩耗特性、トナーフィルミング特性が改善される事が報告されている。又、特開平6-118681号公報では感光体の表面保護層として、コロイダルシリカ含有硬化性シリコン樹脂を用いることが報告されている。

【0012】しかし、BPZポリカーボネートバインダーを用いた感光体では、なお耐摩耗特性が不足しており、十分な耐久性を有していない。一方、コロイダルシリカ含有硬化性シリコン樹脂の表面層では耐摩耗特性は改善されるが、繰り返し使用時の電子写真特性が不十分であり、カブリや画像ボケが発生しやすく、結果的にはやはり耐久性が不十分である。

【0013】このような欠点を改善する方法として、特開平9-124943号公報や、特開平9-190004号公報では有機ケイ素変性正孔輸送性化合物を、硬化性有機ケイ素系高分子中に結合させた樹脂層を、表面層として有する感光体を提案している。この技術では表面層の硬化が進んでいるために減耗が無い。この結果、微細な付着物を効果的に除去することができず、いわゆる付着物の存在による画像欠陥を引き起こしやすい問題がある。

【0014】一方熱ロール定着を使用した場合にはトナー中に離型剤を添加することは良く知られている。この離型剤はトナー表面に存在することでその効果が発揮さ

れるため、トナーをクリーニングする際に感光体に付着しやすく、離型剤がフィルミングの問題を誘発する。特にこの現象は感光体として減耗の少ない感光体を使用した際に顕著となり、いわゆる高耐久性の感光体と離型剤を含有したトナーとの組み合わせで実用的なものは知られていないのが現状である。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題を解決するためになされた。

【0016】即ち、本発明の目的は、電子写真に用いる感光体表面の劣化や膜剥がれを防止し、耐久性の高い画像形成方法と画像形成装置及びそれに用いる現像剤を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、下記構成の何れかを採ることにより達成される。

【0018】〔1〕 電子写真感光体上に形成された静電潜像を、トナーを含む現像剤により現像して得たトナー像を画像支持体に転写し、電子写真感光体上に残留したトナーをクリーニングする画像形成方法において、該電子写真感光体が導電性支持体上に感光層を有し、その表面層は電荷輸送性能を有する構造単位を有し、且つ架橋構造を有するシロキサン系樹脂を含有する層であり、前記トナーは少なくともMw/Mnが1.1~4.0の分子量分布を有する低分子量ポリオレフィンを含むことを特徴とする画像形成方法。

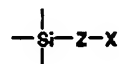
【0019】〔2〕 電子写真感光体が、シロキサン結合を有し、且つ下記一般式（1）で示される構造を有する樹脂を含有する表面層を有することを特徴とする

〔1〕記載の画像形成方法。

【0020】

〔化4〕

一般式(1)



【0021】X：電荷輸送性付与基

Z：結合基

〔3〕 電子写真感光体上に形成された静電潜像を、トナーを含む現像剤により現像して得たトナー像を画像支持体に転写し、電子写真感光体上に残留したトナーをクリーニングする画像形成装置において、該電子写真感光体が導電性支持体上に感光層を有し、その表面層は電荷輸送性能を有する構造単位を有し、且つ架橋構造を有するシロキサン系樹脂を含有する層であり、前記トナーは少なくともMw/Mnが1.1~4.0の分子量分布を有する低分子量ポリオレフィンを含むことを特徴とする画像形成装置。

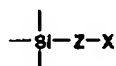
【0022】〔4〕 電子写真感光体がシロキサン結合を有し、且つ下記一般式（1）で示される構造を有する

樹脂を含有する表面層を有する感光体であることを特徴とする〔3〕記載の画像形成装置。

【0023】

【化5】

一般式(1)



【0024】X：電荷輸送性付与基

Z：結合基

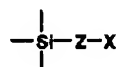
〔5〕 電子写真感光体上に形成された静電潜像を、トナーを含む現像剤により現像して得たトナー像を画像支持体に転写し、電子写真感光体上に残留したトナーをクリーニングする画像形成方法に用いる現像剤において、該電子写真感光体が導電性支持体上に感光層を有し、その表面層は電荷輸送性能を有する構造単位を有し、且つ架橋構造を有するシロキサン系樹脂を含有する層であり、前記トナーは少なくともMw/Mnが1.1～4.0の分子量分布を有する低分子量ポリオレフィンを含むことを特徴とする現像剤。

【0025】〔6〕 電子写真感光体がシロキサン結合を有し、且つ下記一般式(1)で示される構造を有する樹脂を含有する表面層を有する感光体であることを特徴とする請求項5記載の現像剤。

【0026】

【化6】

一般式(1)



【0027】X：電荷輸送性付与基

Z：結合基

即ち、本発明者等は、感光体表面の強度を上げ、感光体表面へのトナーや紙粉等の付着を極力抑制するために鋭意検討した結果、特定のシロキサン系樹脂表面層を用いることにより感光体表面の強度を高くし、又、トナー中の離型剤の低分子量成分が付着しやすいことを見だし、これをある限度以下におさえる方策を講じることに、本発明を完成させるに至った。

【0028】本発明の効果は、上記特定の感光体とトナーを用いる時にのみ発現されるものであり、この点については後に実施例においてより具体的に説明する。

【0029】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる感光体、現像剤構成及び画像形成方法、画像形成装置等についてさらに説明する。

【0030】本発明に用いられる離型剤については、低分子量ポリオレフィンが用いられ、代表的にはポリプロピレンやポリエチレン及びプロピレンとエチレンの共重

合体を使用することができる。この場合、特にポリプロピレンが好ましい。

【0031】分子量の調整には、分子量分別、メタロセン系触媒などの使用により行う。即ち、熱分解による分子鎖切断を利用して低分子量ポリオレフィンを調製する方法や、特開平6-41235号公報記載のごとくメタロセンなどの触媒を用いてモノマーより直接合成する方法がある。

【0032】熱ロール定着での離型剤の効果であるオフセット防止の機能としてはより低分子量成分を存在させることが好ましいのは言うまでも無い。本発明者らは鋭意検討した結果、分子量分布が広い場合にはトナー中に存在する離型剤の中でも低分子量成分が多く表面に存在しやすくなっており、その存在量を低下することが最も効果的であると推察した。その結果、分子量分布を本発明の範囲に調整することで本発明を完成することができることを見だしたものである。

【0033】本発明の効果が得られる範囲は、Mw/Mn=1.1～4.0であるが、1.1未満とするのは現実的には調整が極めて困難である。又、4.0を越えると分子量分布が拡大するため、低分子量成分が必然的に増加し、トナーのフィルミング現象を引き起こすことになる。このために、絶縁膜が感光体表面に形成され、黒スジや白スジ等の画像欠陥を発生する問題や、フィルミング部分に画像支持体に使用されるいわゆる填料や紙粉の付着が起り、これに起因する電位のリークから画像流れ等の画質問題を発生する。

【0034】本発明に於ける分子量は、高温GPCを用いてMw、Mn分子量を測定する。具体的には、溶媒として0.1%のアイオノールを添加したo-ジクロロベンゼンを使用し、135℃の温度条件で流出させ示差屈折率検出器により検出し、分子量を普遍校正法によるポリプロピレン絶対分子量換算で求めた平均分子量である。

【0035】本発明においてポリプロピレンの分子量測定方法は、GPC-150C(WATERS社製)を用い、カラムとしてSHODEX HT-806を使用、溶媒として0.1%のアイオノールを添加したo-ジクロロベンゼン、温度=135℃、流速=1ml/minにより測定した。

【0036】なお、分子量としては数平均分子量で1500～10000までを好適に使用することができる。

【0037】《本発明に使用されるトナー》本発明に使用されるトナーの製造方法は、最も一般的に用いられている粉碎法、即ちバインダー樹脂と着色剤及び離型剤として低分子量ポリオレフィン、その他必要により添加される種類の添加剤を混練粉碎後分級して作製されても良いし、低分子量ポリオレフィン、着色剤を含有した樹脂粒子を媒体中で合成作製して製造してもよい。

【0038】また、バインダー樹脂としては特に限定されるものではなく、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、

スチレン-アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、エポキシ樹脂等、一般的に知られているバインダー樹脂を使用することができる。

【0039】スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン-アクリル樹脂を構成する樹脂としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*p*-クロロスチレン、3,4-ジクロロスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*t*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-*o*クチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレンの様なスチレンあるいはスチレン誘導体、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*t*-ブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアaryl、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル等のメタクリル酸エステル誘導体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸*t*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアaryl、アクリル酸ラウリル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル等のアクリル酸エステル誘導体等が具体的に樹脂を構成する単量体として挙げられ、これらは単独あるいは組み合わせ使用することができる。

【0040】その他のビニル系重合体の具体的例示化合物としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、弗化ビニル、弗化ビニリデン等のハロゲン系ビニル類、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等のビニルエステル類、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルヘキシルケトン等のビニルケトン類、*N*-ビニルカルバゾール、*N*-ビニルインドール、*N*-ビニルピロリドン等の*N*-ビニル化合物、ビニルナフタレン、ビニルピリジン等のビニル化合物類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、*N*-ブチルアクリルアミド、*N*,*N*-ジブチルアクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-ブチルメタクリルアミド、*N*-オクタデシルアクリルアミド等のアクリル酸あるいはメタクリル酸誘導体がある。これらビニル系単量体は単独あるいは組み合わせ使用することができる。

【0041】さらに、スチレン-アクリル系樹脂（ビニル系樹脂）で含カルボン酸重合体を得るための単量体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ -エチルア

リル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、マレイン酸モノブチルエステル、マレイン酸モノオクチルエステル、ケイ皮酸無水物、アルケニルコハク酸メチルハーフエステル等が挙げられる。

【0042】さらに、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコーリジメタクリレート、ジエチレングリコーリジメタクリレート、トリエチレングリコーリジメタクリレート等の架橋剤を添加するしてもよい。

【0043】また、ポリエステル樹脂としては、2価以上のカルボン酸と2価以上のアルコール成分を縮合重合させて得られる樹脂である。2価のカルボン酸の例としてはマレイン酸、フマル酸、シトラコ酸、イタコン酸、グルタコ酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、マロン酸、*n*-ドデシルコハク酸、*n*-ドデセニルコハク酸、イソドデシルコハク酸、イソドデセニルコハク酸、*n*-オクチルコハク酸、*n*-オクテニルコハク酸等が挙げられ、これらの酸無水物も使用することができる。

【0044】また、ポリエステル樹脂を構成する2価のアルコール成分の例としては、ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3.3)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.0)-ポリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のエーテル化ビスフェノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,4-ブテンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサングリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールZ、水素添加ビスフェノールA等をあげることができる。

【0045】また、ポリエステル樹脂として架橋構造を有するものとしては、下記3価のカルボン酸、例えば1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ブタントリカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、1,3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、テトラ

(メチレンカルボキシル)メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、エンボール三量体酸等があげられ、これらの酸無水物、あるいは多価アルコール成分、具体的にはソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントテロール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼン等を添加することで架橋ポリエステル樹脂とすることもできる。

【0046】着色剤としては無機顔料、有機顔料を挙げることができる。

【0047】無機顔料としては、従来公知のものを用いることができる。具体的な無機顔料を以下に例示する。

【0048】黒色の顔料としては、例えば、ファーンズブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラック等のカーボンブラック、更にマグネタイト、フェライト等の磁性粉も用いられる。

【0049】これらの無機顔料は所望に応じて単独または複数を選択併用する事が可能である。また顔料の添加量は重合体に対して2~20重量%であり、好ましくは3~15重量%が選択される。

【0050】磁性トナーとして使用する際には、前述のマグネタイトを添加することができる。この場合には所定の磁気特性を付与する観点から、トナー中に20~60重量%添加することが好ましい。

【0051】有機顔料としても従来公知のものを用いることができる。具体的な有機顔料を以下に例示する。

【0052】マゼンタまたはレッド用の顔料としては、C. I. ビグメントレッド2、C. I. ビグメントレッド3、C. I. ビグメントレッド5、C. I. ビグメントレッド6、C. I. ビグメントレッド7、C. I. ビグメントレッド15、C. I. ビグメントレッド16、C. I. ビグメントレッド48:1、C. I. ビグメントレッド53:1、C. I. ビグメントレッド57:1、C. I. ビグメントレッド122、C. I. ビグメントレッド123、C. I. ビグメントレッド139、C. I. ビグメントレッド144、C. I. ビグメントレッド149、C. I. ビグメントレッド166、C. I. ビグメントレッド177、C. I. ビグメントレッド178、C. I. ビグメントレッド222等が挙げられる。

【0053】オレンジまたはイエロー用の顔料としては、C. I. ビグメントオレンジ31、C. I. ビグメントオレンジ43、C. I. ビグメントイエロー12、C. I. ビグメントイエロー13、C. I. ビグメント

イエロー14、C. I. ビグメントイエロー15、C. I. ビグメントイエロー17、C. I. ビグメントイエロー93、C. I. ビグメントイエロー94、C. I. ビグメントイエロー138等が挙げられる。

【0054】グリーンまたはシアン用の顔料としては、C. I. ビグメントブルー15、C. I. ビグメントブルー15:2、C. I. ビグメントブルー15:3、C. I. ビグメントブルー16、C. I. ビグメントブルー60、C. I. ビグメントグリーン7等が挙げられる。

【0055】これらの有機顔料は所望に応じて単独または複数を選択併用する事が可能である。また顔料の添加量は重合体に対して2~20重量%であり、好ましくは3~15重量%が選択される。

【0056】着色剤は表面改質して使用することもできる。その表面改質剤としては、従来公知のものを使用することができ、具体的にはシランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤等が好ましく用いることができる。

【0057】本発明で得られたトナーには、流動性の改良やクリーニング性の向上などの目的で、いわゆる外添剤を添加して使用することができる。これら外添剤としては特に限定されるものではなく、種々の無機微粒子、有機微粒子及び滑剤を使用することができる。

【0058】無機微粒子としては、従来公知のものを使用することができる。具体的には、シリカ、チタン、アルミナ微粒子等が好ましく用いることができる。これら無機微粒子としては疎水性のものが好ましい。具体的には、シリカ微粒子として、例えば日本アエロジル社製の市販品R-805、R-976、R-974、R-972、R-812、R-809、ヘキスト社製のHVK-2150、H-200、キャボット社製の市販品TS-720、TS-530、TS-610、H-5、MS-5等が挙げられる。

【0059】チタン微粒子としては、例えば、日本アエロジル社製の市販品T-805、T-604、テイカ社製の市販品MT-100S、MT-100B、MT-500BS、MT-600、MT-600SS、JA-1、富士チタン社製の市販品TA-300SI、TA-500、TAF-130、TAF-510、TAF-510T、出光興産社製の市販品IT-S、IT-OA、IT-OB、IT-OC等が挙げられる。

【0060】アルミナ微粒子としては、例えば、日本アエロジル社製の市販品RFY-C、C-604、石原産業社製の市販品TTO-55等が挙げられる。

【0061】また、有機微粒子としては数平均一次粒子径が10~2000nm程度の球形の有機微粒子を使用することができる。このものとしては、スチレンやメチルメタクリレートなどの単独重合体やこれらの共重合体を使用することができる。



【0062】溶剤には、例えばステアリン酸の亜鉛、アルミニウム、銅、マグネシウム、カルシウム等の塩、オレイン酸の亜鉛、マンガン、鉄、銅、マグネシウム等の塩、パルミチン酸の亜鉛、銅、マグネシウム、カルシウム等の塩、リノール酸の亜鉛、カルシウム等の塩、リノール酸の亜鉛、カルシウムなどの塩等の高級脂肪酸の金属塩が挙げられる。

【0063】これら外添剤の添加量は、トナーに対して0.1～5重量%程度が好ましい。

【0064】ここで、本発明のトナーの粒径は、体積平均粒径で3～9 $\mu\text{m}$ が好ましい。これらのトナーの体積平均粒径は、コールターカウンターTA-II、コールターマルチサイザー、SLAD1100（島津製作所社製レーザー回折式粒径測定装置）等を用いて測定することができる。コールターカウンターTA-II及びコールターマルチサイザーではアパーチャー径＝100 $\mu\text{m}$ のアパーチャーを用いて2.0～40 $\mu\text{m}$ の範囲における粒径分布を用いて測定されたものを示す。

【0065】トナー化工程は上記で得られたトナー粒子を、例えば流動性、帯電性、クリーニング性の改良を行うことを目的として、前述の外添剤を添加してもよい。外添剤の添加方法としては、タービュラーミキサー、ヘンシェルミキサー、ナウターミキサー、V型混合機などの種々の公知の混合装置を使用することができる。

【0066】トナーは、バインダー樹脂、着色剤、低分子量ポリオレフィン以外にトナー用添加剤として種々の機能を付与することのできる材料を加えてもよい。具体的には荷電制御剤等が挙げられる。

【0067】《現像剤》本発明に用いられるトナーは、一成分現像剤でも二成分現像剤として用いてもよいが、好ましくは二成分現像剤としてである。

【0068】一成分現像剤として用いる場合は、非磁性一成分現像剤として前記トナーをそのまま用いる方法もあるが、通常はトナー粒子中に0.1～5 $\mu\text{m}$ 程度の磁性粒子を含有させ磁性一成分現像剤として用いる。その含有方法としては、着色剤と同様にして非球形粒子中に含有させるのが普通である。

【0069】又、キャリアと混合して二成分現像剤として用いることができる。この場合は、キャリアの磁性粒子として、鉄、フェライト、マグネタイト等の金属、それらの金属とアルミニウム、鉛等の金属との合金等の従来から公知の材料を用いる。特にフェライト粒子が好ましい。上記磁性粒子は、その体積平均粒径としては15～100 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは25～60 $\mu\text{m}$ のものがよい。

【0070】キャリアの体積平均粒径の測定は、代表的には湿式分散機を備えたレーザー回折式粒度分布測定装置「ヘロス(HELOS)」(シンパティック(SYMPATEC)社製)により測定することができる。

【0071】キャリアは、磁性粒子が更に樹脂により被

覆されているもの、あるいは樹脂中に磁性粒子を分散せたいいわゆる樹脂分散型キャリアが好ましい。コーティング用の樹脂組成としては、特に限定は無いが、例えば、オレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、スチレン/アクリル系樹脂、シリコン系樹脂、エステル系樹脂或いはフッ素含有重合体系樹脂等が用いられる。また、樹脂分散型キャリアを構成するための樹脂としては、特に限定されず公知のものを使用することができ、例えば、スチレンアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素系樹脂、フェノール樹脂等を使用することができる。

【0072】《電子写真感光体》本発明に使用される電子写真感光体の表面層は、電荷輸送性能を有する構造単位を有し、且つ架橋構造を有するシロキサン系樹脂を含有する層である。感光体の感光層側の表面に位置する層であれば特に限定されず、電荷発生層でも電荷輸送層でもよいが、表面保護層であることが望ましい。

【0073】架橋構造を有するシロキサン系樹脂としては、予め構造単位内にシロキサン結合を有するモノマー、オリゴマー、ポリマーに触媒や架橋剤を加えて新たな化学結合を形成させ三次元網目構造を形成した、或いはシロキサン結合でモノマー、オリゴマー、ポリマーから三次元網目構造を形成したものである。ここで用いられる構造単位は、例えば一般的にはアルコキシシランの縮合反応やシラノールの縮合反応により三次元網目構造を形成することができるものであり、又、三次元網目構造にはコロイダルシリカのような粒子を含ませても良い。

【0074】本発明に用いる電子写真感光体において、水酸基或いは加水分解性基を有する有機ケイ素化合物における加水分解性基とは、メトキシ基、エトキシ基、メチルエチルケトオキシシム基、ジエチルアミノ基、アセトキシ基、プロペノキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、メトキシエトキシ基等が挙げられる。中でも好ましくは-ORで表される加水分解性基が良く、Rがアルコキシ基を形成する原子団であり、炭素数が1～6であることが好ましい。例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、メトキシエチル基等が挙げられる。

【0075】本発明に用いる電子写真感光体におけるシロキサン結合を有する硬化性樹脂の原料として用いられる有機ケイ素化合物は、一般にはケイ素原子に結合している加水分解性基の数nが1のとき、有機ケイ素化合物の高分子化反応は抑制される。nが2、3又は4のときは高分子化反応が起こりやすく、特に3或いは4では高度に架橋反応を進めることが可能である。従って、これらをコントロールすることにより得られる塗布層液の保存性や塗布層の硬度等を制御することが出来る。

【0076】一方、水酸基又は加水分解性基を有する電荷輸送性化合物とは、通常用いられる構造の電荷輸送物質に水酸基又は加水分解性基をも有している化合物であ

る。

【0077】即ち電荷輸送性能を有する構造単位を持ち、単独で電子或いは正孔のドリフト移動度を有する性質を示すものであり、又、本発明の電荷輸送性化合物の別の定義としては通常のTime-Of-Flight法などの電荷輸送性能を検知できる公知の方法により電荷輸送に起因する検出電流が得られる化合物として表現することもできる。

【0078】例えば正孔輸送型としてはオキサゾール、オキサジアゾール、チアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾリン、ビスイミダゾリジン、スチリル、ヒドラゾン、ベンジジン、ヒラゾリン、スチルベン、アミン、オキサゾロン、ベンゾチアゾール、ベンズイミダゾール、キナゾリン、ベンゾフラン、アクリジン、フェナジン、アミノスチルベン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリ-1-ビニルピレン、ポリ-9-ビニルアントラセンなどの構造単位を有する化合物及びこれらの誘導体が挙げられる。

【0079】又、電子輸送型としては無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水メリット酸、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、ニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、トリニトロベンゼン、テトラニトロベンゼン、ニトロベンゾニトリル、ピクリルクロライド、キノンクロロイミド、クロラニル、ブロマニル、ベンゾキノン、ナフトキノン、ジフェノキノン、トロボキノン、アントラキノン、1-クロロアントラキノン、ジニトロアントラキノン、4-ニトロベンゾフェノン、4,4'-ジニトロベンゾフェノン、4-ニトロベンザルマロンジニトリル、 $\alpha$ -シアノ- $\beta$ -(p-シアノフェニル)-2-(p-クロロフェニル)エチレン、2,7-ジニトロフルオレン、2,4,7-トリニトロフルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロフルオレノン、9-フルオレニリデンジシアノメチレンマロノニトリル、ポリニトロ-9-フルオロニリデンジシアノメチレンマロノジニトリル、ピクリン酸、o-ニトロ安息香酸、p-ニトロ安息香酸、3,5-ジニトロ安息香酸、ペンタフルオロ安息香酸、5-ニトロサリチル酸、3,5-ジニトロサリチル酸、フタル酸、メリット酸などの構造単位を有する化合物及びこれらの誘導体が挙げられるが、これらの構造に限定されるものではない。

【0080】即ち、代表的には硬化性有機ケイ素化合物と結合して、樹脂層を形成することが出来る下記一般式で示される電荷輸送性化合物である。

【0081】 $X-(R-OH)_m$   $m \geq 1$

ここにおいて、

X：電荷輸送性能を有する構造単位、

R：単結合子、各々置換又は非置換のアルキレン、アリーレン基、

m：好ましくは1～5である。

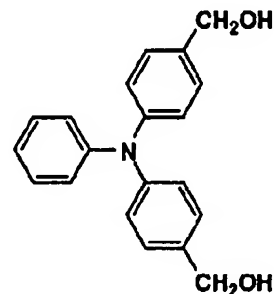
【0082】中でも代表的なものを挙げれば下記のごときものがある。例えばトリアリールアミン系化合物とは、トリフェニルアミン等のトリアリールアミン構造を含み、該基を構成する炭素原子を介して炭素原子と結合する水酸基を有する化合物である。

【0083】1. トリアリールアミン系化合物

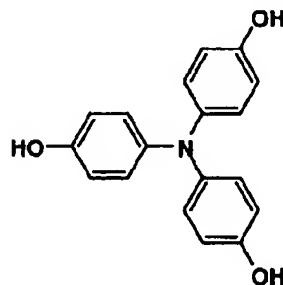
【0084】

【化7】

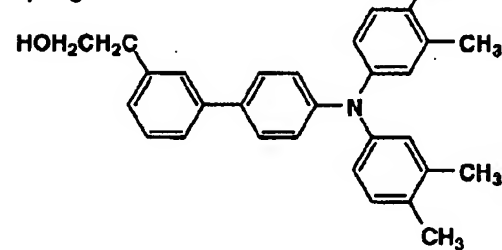
T-1



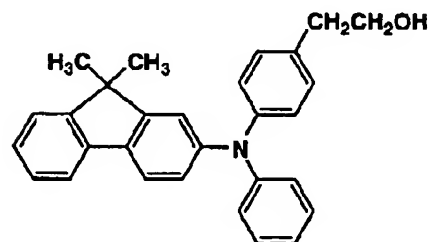
T-2



T-3



T-4



【0085】2. ヒドラジン系化合物

【0086】

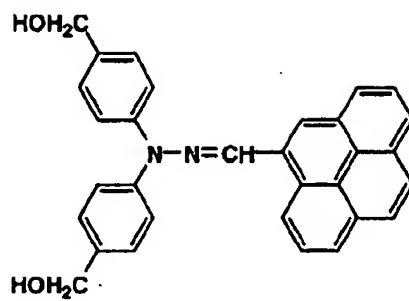
【化8】

(9)

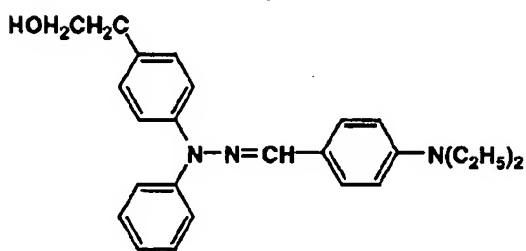
特開2001-42556

15  
H-1

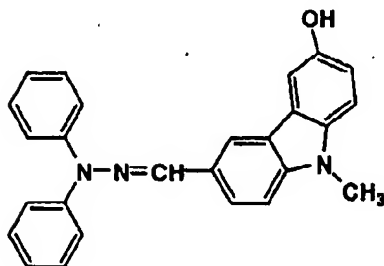
16



H-2



H-3



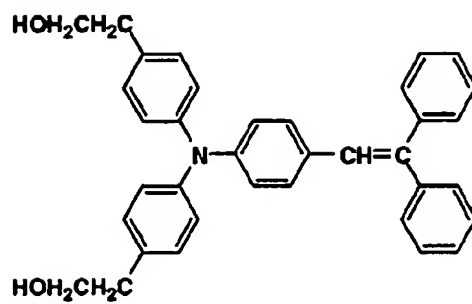
【0087】3. スチルベン系化合物  
【0088】

\*【化9】

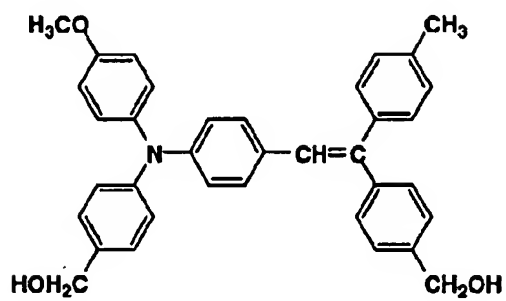
\*

17  
S-1

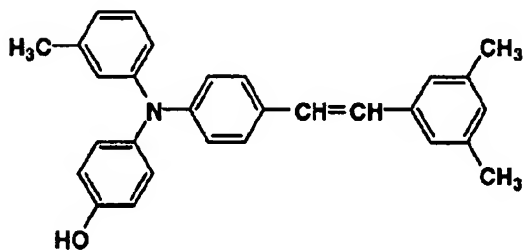
18



S-2



S-3

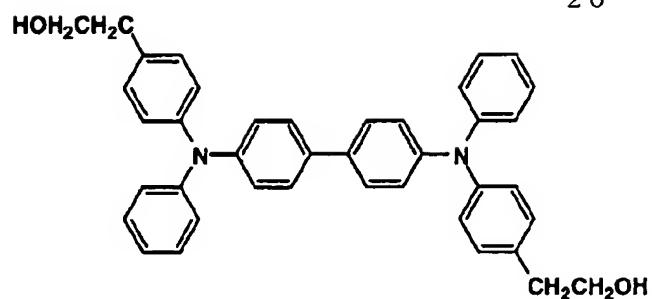


【0089】4. ベンジジン系化合物  
【0090】

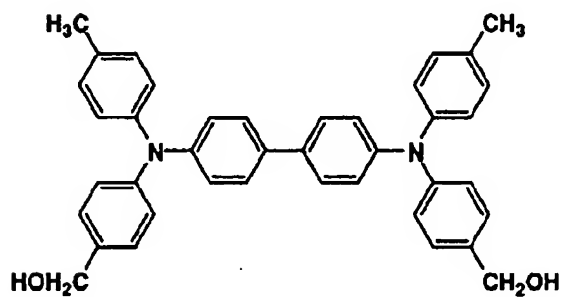
\*【化10】

\*

<sup>19</sup>  
Be-1



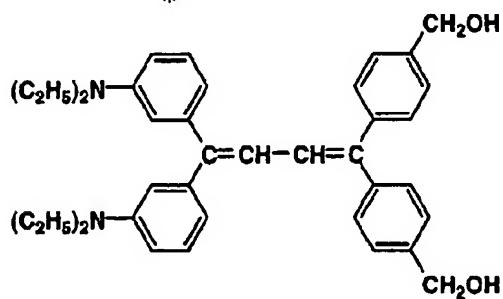
Be-2



【0091】5. プタジエン系化合物  
【0092】

\*【化11】

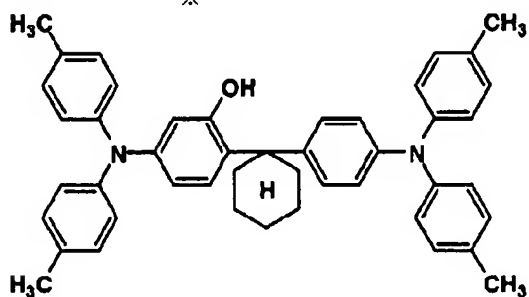
Bu-1



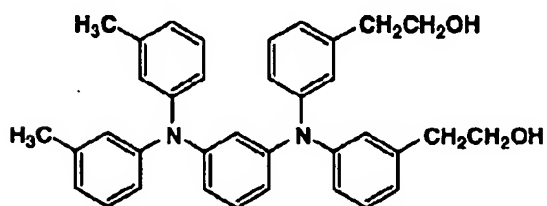
【0093】6. その他の化合物  
【0094】

※【化12】

So-1



So-2



## 21

【0095】本発明の表面保護層には、酸化防止剤、特にヒンダードフェノール化合物又はフィンダードアミン化合物を含有させることが望ましい。これらの化合物を含有させることにより、本発明の効果がより顕著になるからである。

【0096】本発明の電子写真感光体の層構成は、特に限定はないが、電荷発生層、電荷輸送層、或いは電荷発生・電荷輸送層等の感光層とその上に本発明の樹脂層を塗設した構成をとるのが好ましい。

【0097】本発明の感光層に含有される電荷発生物質（CGM）は単独で又は適当なバインダー樹脂と共に層形成が行われる。電荷発生物質の代表的なものの例としては、ピリリウム系染料、チオピリリウム系染料、フタロシアニン系顔料、アントアントロン系顔料、ジベンズピレンキノロン系顔料、ピラントロン系顔料、アゾ系顔料、トリスアゾ系顔料、ジスアゾ系顔料、インジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、シアニン系顔料等がある。

【0098】前記感光層に含有される電荷輸送物質（CTM）としては、例えばオキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、イミダゾロン誘導体、イミダゾリン誘導体、ビスイミダゾリン誘導体、スチリル化合物、ヒドラゾン化合物、ベンジジン化合物、ピラゾリン誘導体、スチルベン化合物、アミン誘導体、オキサゾロン誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、キナゾリン誘導体、ベンゾフラン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、アミノスチルベン誘導体、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリ-1-ビニルピレン、ポリ-9-ビニルアントラセン等が挙げられこれらの電荷輸送物質（CTM）は通常バインダーと共に層形成が行われる。

【0099】単層構成の感光層、及び積層構成の場合の電荷発生層（CGL）、電荷輸送層（CTL）に含有されるバインダー樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体樹脂、塩化ビニル-無水マレイン酸共重合体樹脂、ウレタン樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン-アルキッド樹脂、フェノール樹脂、ポリシラン樹脂、ポリビニルカルバゾール等が挙げられる。

【0100】本発明に於いて電荷発生層中の電荷発生物質とバインダー樹脂との割合は重量比で1:5〜5:1が好ましい。また電荷発生層の膜厚は5μm以下が好ましく、特に0.05〜2μmが好ましい。

【0101】又、電荷輸送層は前記の電荷輸送物質とバインダー樹脂を適当な溶剤に溶解し、その溶液を塗布乾燥することによって形成される。電荷輸送物質とバイン

## 22

ダー樹脂との混合割合は重量比で3:1〜1:3が好ましい。

【0102】電荷輸送層の膜厚は5〜50μm、特に10〜40μmが好ましい。また、電荷輸送層が複数設けられている場合は、電荷輸送層の上層の膜厚は10μm以下が好ましく、かつ、電荷輸送層の上層の下に設けられた電荷輸送層の全膜厚より小さいことが好ましい。

【0103】本発明に用いられる溶媒又は分散媒としては、n-ブチルアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミン、イソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、トリエチレンジアミン、N、N-ジメチルホルムアミド、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、シクロヘキサノン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 2-ジクロロプロパン、1, 1, 2-トリクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサラン、ジオキサン、メタノール、エタノール、ブタノール、イソプロパノール、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブ等が挙げられる。本発明はこれらに限定されるものではないが、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、メチルエチルケトン等が好ましく用いられる。また、これらの溶媒は単独或いは2種以上の混合溶媒として用いることもできる。

【0104】次に本発明の電子写真感光体の導電性支持体としては、

- 1) アルミニウム板、ステンレス板などの金属板
- 2) 紙或いはプラスチックフィルムなどの支持体上に、アルミニウム、パラジウム、金などの金属薄層をラミネート若しくは蒸着によって設けたもの
- 3) 紙或いはプラスチックフィルムなどの支持体上に、導電性ポリマー、酸化インジウム、酸化錫などの導電性化合物の層を塗布若しくは蒸着によって設けたもの等が挙げられる。

【0105】次に本発明の電子写真感光体を製造するための塗布加工方法としては、浸漬塗布、スプレー塗布、円形量規制型塗布等の塗布加工法が用いられるが、感光層の上層側の塗布加工は下層の膜を極力溶解させないため、又、均一塗布加工を達成するためスプレー塗布又は円形量規制型（円形スライドホッパ型がその代表例）塗布等の塗布加工方法を用いるのが好ましい。なお前記スプレー塗布については例えば特開平3-90250号及び特開平3-269238号公報に詳細に記載され、前記円形量規制型塗布については例えば特開昭58-189061号公報に詳細に記載されている。

【0106】本発明においては導電性支持体と感光層の間に、バリアー機能を備えた中間層を設けることもできる。

【0107】中間層用の材料としては、カゼイン、ポリ

ビニルアルコール、ニトロセルロース、エチレン-アクリル酸共重合体、ポリビニルブチラール、フェノール樹脂ポリアミド類（ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、共重合ナイロン、アルコキシメチル化ナイロン等）、ポリウレタン、ゼラチン及び酸化アルミニウムを用いた中間層、或いは特開平9-68870号公報の如く金属アルコキシド、有機金属キレート、シランカップリング剤による硬化型中間層等が挙げられる。中間層の膜厚は、0.1~10 $\mu$ mが好ましく、特に0.1~5 $\mu$ mが好ましい。

【0108】又、支持体の形状はドラム状でもシート状でもベルト状でもよく、適用する電子写真装置に最適した形状であればよい。

【0109】本発明の電子写真感光体は、複写機、レーザープリンター、LEDプリンター、液晶シャッター式プリンター等の電子写真装置一般に適用し得るものであるが、更には電子写真技術を応用したディスプレイ、記録、軽印刷、製版、ファクシミリ等の装置にも広く適用し得るものである。

【0110】《本発明に使用される画像形成装置》図1に本発明の一態様である画像形成装置の断面図を示す。

【0111】本発明において4は感光体ドラムであり、アルミニウム製のドラム基体の外周面に感光層である有機光導電体（OPC）層を形成してなるもので、矢印方向に所定の速度で回転する。本実施態様例において、感光体ドラム4は外径60mmである。

【0112】図1において、図示しない原稿読み取り装置にて読み取った情報に基づき、半導体レーザー光源1から露光光が発せられる。これをポリゴンミラー2により、図1の紙面と垂直方向に振り分け、画像の歪みを補正するf $\theta$ レンズ3を介して、感光体面上に照射され静電潜像を作る。感光体は、あらかじめ帯電器5により一様帯電され、像露光のタイミングにあわせて時計方向に回転を開始している。

【0113】感光体面上の静電潜像は、現像器6により現像され、形成されたトナー像はタイミングを合わせて搬送されてきた画像支持体（記録材）8に転写器7の作用により転写される。さらに感光体ドラム4と記録材8は分離器（分離極）9により分離されるが、トナー像は記録材8に転写担持されて、定着器10へと導かれ定着される。

【0114】感光体面に残留した未転写のトナー等は、クリーニングブレード方式のクリーニング器11にて清掃され、帯電前露光（PCL）12にて残留電荷を除き、次の画像形成のため再び帯電器5により、一様帯電される。

【0115】尚、記録材は代表的には普通紙であるが、現像後の未定着像を転写可能なものなら、特に限定されず、OHP用のPETベース等も無論含まれる。

【0116】又、クリーニングブレード13は、厚さ1

~30mm程度のゴム状弾性体を用い、材質としてはウレタンゴムが最もよく用いられる。これは感光体に圧接して用いられるため熱を伝え易く、画像形成動作を行っていない時には感光体から離しておくのが望ましい。

【0117】近年、感光体上に静電潜像を形成し、この潜像を現像して可視画像を得る電子写真等の分野において、画質の改善、変換、編集等が容易で高品質の画像形成が可能なデジタル方式を採用した画像形成方法の研究開発が盛んになされている。

10 【0118】この画像形成方法及び装置に採用されるコンピュータまたは複写原稿からのデジタル画像信号により光変調する走査光学系として、①レーザー光学系に音響光学変調器を介在させ、当該音響光学変調器により光変調する装置、②半導体レーザーを用い、レーザー強度を直接変調する装置がある。これらの走査光学系から一様に帯電した感光体上にスポット露光してドット状の画像を形成する。

【0119】前述の走査光学系から照射されるビームは、裾が左右に広がった正規分布状に近似した丸状や楕円状の輝度分布となり、例えばレーザービームの場合、通常、感光体上で主走査方向あるいは副走査方向の一方あるいは両者が20~100 $\mu$ mという極めて小さい円状あるいは楕円状である。

【0120】又、上記画像形成装置は、感光体ドラム4と、帯電器5、現像器6、クリーニング器11あるいは転写器7等の少なくとも一つを含むプロセスカートリッジを搭載する形態にすることもできる。

【0121】本発明の画像形成装置に搭載するためのプロセスカートリッジの例を、図2に断面図（a）、斜視図（b）として示した。このプロセスカートリッジ15は、画像形成装置の側面、即ち記録材の搬送される方向と直角方向からガイドレール等により装置内に装填される。

【0122】上記電子写真画像形成装置はモノクロ画像形成のための装置であるが、本発明はカラー画像形成装置にも同様に適用できることはいうまでもない。

【0123】本発明におけるクリーニング機構の構成は、その代表例断面図を示せば図3のごとくである。13はクリーニングブレードで詳しくいうとホルダー103にて保持された状態で感光体ドラム4に、ある程度の当接圧をかけられた状態で接触している。図3では104が、その当接圧をかけるための部材である。

【0124】感光体ドラム4とは、電子写真方式では感光体であり、最も多くの場合ドラム状支持体の上に形成されているためそう呼ばれることが多い。図3では矢印がその進行方向である。

【0125】又、106はクリーニングブレードによりかき落とされた感光体ドラム4上のトナーを、廃トナー搬送部105に導くためのガイド板である。なおこのガイド板106は薄く柔らかいので感光体ドラム4上に付

着したトナーは一旦はその下をすり抜け、クリーニングブレードでかき落とされる。又、107はクリーニング機構の外壁である。

【0126】図4はクリーニングブレード13により、感光体ドラム4上のトナーがかき落とされる状況を示している。クリーニングブレード13の先端部にトナーが溜まり、押しつぶされる傾向があることはすでに述べた。

【0127】図5はクリーニングブレード13のホルダー103と感光体ドラム4のなす交差角 $\phi$ を説明する図である。即ち、交差角 $\phi$ が $90^\circ$ 未満であるとは、ホルダーのクリーニングブレードを支持している方向(Y-Y)へ延長線を延ばし、感光体ドラム4面に到達した箇所と感光体ドラム4面に接線(X-X)を引いた場合、この接線と延長線のなす角度が $90^\circ$ 未満であるという意味である。

【0128】この角度が $90^\circ$ 以上で十分なクリーニング性を確保しようとする、トナーが押しつぶされるように働く力により、長期使用の間には感光体ドラムにトナーが付着する問題がでるため耐久性が確保されないことがある。又、下限の角度としては、特に明らかなものはないが、クリーニング力という意味では $15^\circ$ 以上であることが好ましい。また、角度の好ましい範囲としては、 $20\sim 90^\circ$ 、さらに好ましくは $25\sim 80^\circ$ である。

【0129】又、本発明に用いられるクリーニングブレードの材質としては、ウレタンゴム、シリコンゴム、フッ素ゴム、クロロプレンゴム、ブタジエンゴム等を用いることができる。

【0130】本発明においてクリーニングブレードは、使用時の押圧力としては $15\sim 25\text{ g/cm}$ がよく、物性的にはJIS K 6301によって測定された硬度 $60\sim 90^\circ$ 、引っ張り強さ $250\text{ kg/cm}^2$ 以上、反発弾性が $20\text{ kg/cm}^2$ 以上のものがよい。好ましくは、引っ張り強さでは $250\sim 800\text{ kg/cm}^2$ 、更に好ましくは $300\sim 600\text{ kg/cm}^2$ 、反発弾性では $20\sim 100\text{ kg/cm}^2$ 、更に好ましくは $30\sim 90\text{ kg/cm}^2$ である。

【0131】本発明に使用される好適な定着方法は、熱ロール定着方式があげられる。

【0132】この定着方式では、多くの場合表面にテトラフルオロエチレンやポリテトラフルオロエチレン-パーフルオロアルコキシビニルエーテル共重合体類等を被覆した鉄やアルミニウム等で構成される金属シリンダー内部に熱源を有する上ローラーとシリコンゴム等で形成された下ローラーとから形成されている。熱源としては、線状のヒーターを有し、上ローラーの表面温度を $120\sim 200^\circ\text{C}$ 程度に加熱するものが代表例である。定着部に於いては上ローラーと下ローラー間に圧力を加え、下ローラーを変形させ、いわゆるニップを形成す

る。ニップ幅としては $1\sim 10\text{ mm}$ 、好ましくは $1.5\sim 7\text{ mm}$ である。定着線速は $40\text{ mm/sec}\sim 400\text{ mm/sec}$ が好ましい。ニップが狭い場合には熱を均一にトナーに付与することができなくなり、定着のムラを発生する。一方でニップ幅が広い場合には樹脂の溶融が促進され、定着オフセットが過多となる問題を発生する。

【0133】定着クリーニングの機構を付与して使用してもよい。この方式としてはシリコンオイルを定着の上ローラーあるいはフィルムに供給する方式やシリコンオイルを含浸したパッド、ローラー、ウェット等でクリーニングする方法が使用できる。

【0134】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。なお、文中「部」とは「重量部」を表す。

【0135】トナー製造例1

n-ドデシル硫酸ナトリウム $=0.90\text{ kg}$ と純水 $10.0\text{ L}$ を入れ攪拌溶解する。この液に、攪拌下、リーガル330R(キャボット社製カーボンブラック) $1.20\text{ kg}$ を徐々に加え、ついで、サンドグライNDER(媒体型分散機)を用いて、20時間連続分散した。分散後、大塚電子社製・電気泳動光散乱光度計ELS-800を用いて、上記分散液の粒径を測定した結果、重量平均径で $122\text{ nm}$ であった。また、静置乾燥による重量法で測定した上記分散液の固形分濃度は $16.6\text{ 重量}\%$ であった。この分散液を「着色剤分散液1」とする。

【0136】ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム $0.055\text{ kg}$ をイオン交換水 $4.0\text{ L}$ に室温下攪拌溶解する。これを、アニオン界面活性剤溶液Aとする。

【0137】ノニルフェノールアルキルエーテル $0.014\text{ kg}$ をイオン交換水 $4.0\text{ L}$ に室温下攪拌溶解する。これを、ノニオン界面活性剤溶液Aとする。

【0138】過硫酸カリウム $=223.8\text{ g}$ をイオン交換水 $12.0\text{ L}$ に室温下攪拌溶解する。これを、開始剤溶液Aと呼ぶ。

【0139】温度センサー、冷却管、窒素導入装置を付けた $100\text{ L}$ の反応釜に、ポリプロピレンエマルジョン $3.41\text{ kg}$ とアニオン界面活性剤溶液Aとノニオン界面活性剤溶液Aとを入れ、攪拌を開始する。次いで、イオン交換水 $44.0\text{ L}$ を加える。

【0140】加熱を開始し、液温度が $75^\circ\text{C}$ になったところで、開始剤溶液Aを全量添加する。その後、液温度を $75^\circ\text{C}\pm 1^\circ\text{C}$ に制御しながら、スチレン $12.1\text{ kg}$ とアクリル酸n-ブチル $2.88\text{ kg}$ とメタクリル酸 $1.04\text{ kg}$ とn-ドデシルメルカプタン $548\text{ g}$ とを投入する。

【0141】さらに、液温度を $80^\circ\text{C}\pm 1^\circ\text{C}$ に上げて、6時間加熱攪拌を行った。

【0142】液温度を $40^\circ\text{C}$ 以下に冷却し攪拌を停止す



る。ボールフィルターで濾過し、これをラテックスA1とした。

【0143】なお、ラテックスA1中の樹脂粒子のガラス転移温度は57℃、軟化点は121℃、分子量分布は、重量平均分子量=1.27万、重量平均粒径は120nmであった。

【0144】過硫酸カリウム=200.7gをイオン交換水12.0Lに室温下攪拌溶解する。これを、開始剤溶液Bとする。

【0145】温度センサー、冷却管、窒素導入装置、楕円形バッフルを付けた100Lの反応釜に、ノニオン界面活性剤溶液Aを入れ、攪拌を開始する。次いで、イオン交換水44.0Lを投入する。

【0146】加熱を開始し、液温度が70℃になったところで、開始剤溶液Bを添加する。この時、スチレン11.0kgとアクリル酸n-ブチル4.00kgとメタクリル酸1.04kgとモードデシルメルカプタン9.02gとをあらかじめ混合した溶液を投入する。

【0147】その後、液温度を72℃±2℃に制御して、6時間加熱攪拌を行った。さらに、液温度を80℃±2℃に上げて、12時間加熱攪拌を行った。

【0148】液温度を40℃以下に冷却し攪拌を停止する。ボールフィルターで濾過し、この濾液をラテックスB1とした。

【0149】なお、ラテックスB1中の樹脂粒子のガラス転移温度は58℃、軟化点は132℃、分子量分布は、重量平均分子量=24.5万、重量平均粒径は110nmであった。

【0150】塩析剤としての塩化ナトリウム=5.36kgとイオン交換水20.0Lを入れ、攪拌溶解する。これを、塩化ナトリウム溶液Aとする。

\*【0151】温度センサー、冷却管、窒素導入装置、楕円形バッフルを付けた100LのSUS反応釜（攪拌翼はアンカー翼）に、上記で作製したラテックスA1=20.0kgとラテックスB1=5.2kgと着色剤分散液1=0.4kgとイオン交換水20.0kgとを入れ攪拌する。ついで、35℃に加温し、塩化ナトリウム溶液Aを添加する。その後、5分間放置した後に、昇温を開始し、液温度85℃まで5分で昇温する（昇温速度=10℃/分）。液温度85℃±2℃にて、6時間加熱攪拌し、塩析／融着させる。その後、30℃以下に冷却し攪拌を停止する。目開き45μmの篩いで濾過し、この濾液を会合液①とする。ついで、遠心分離機を使用し、会合液①よりウェットケーキ状の非球形状粒子を濾取した。その後、イオン交換水により洗浄した。

【0152】上記で洗浄を完了したウェットケーキ状の着色粒子を、40℃の温風で乾燥し、非球形状粒子を得た。以上の着色粒子製造方法に於いて下記一覧表に示すポリプロピレンを使用して着色粒子を得た。この着色粒子に疎水性シリカ（疎水化度=65、数平均一次粒子径=12nm）を1.0重量%添加し、トナーを得た。

【0153】トナー製造例2

スチレンアクリル樹脂100部に対してカーボンブラック10部及び離型剤として下記一覧表に示す低分子量ポリプロピレンを添加し、予備混合した後に混練、粉碎、分級し、着色粒子を得た。ついで、この着色粒子に疎水性シリカを1重量%添加し、トナーを得た。なお、下記一覧表に示した低分子量ポリプロピレンは分子量分別あるいは熱分解法等で調整したものである。

【0154】

【表1】

トナー番号	製造法例	低分子量ポリプロピレン			体積平均粒径
		Mw/Mn	Mn	添加量	
トナー1	製造法1	1.2	6,500	3部	6.9μm
トナー2	製造法1	1.9	3,500	3部	7.3μm
トナー3	製造法1	1.9	6,500	4部	6.5μm
トナー4	製造法1	1.9	9,500	5部	7.9μm
トナー5	製造法1	2.3	5,500	3部	7.2μm
トナー6	製造法1	2.9	7,200	3部	6.3μm
トナー7	製造法1	3.2	3,500	3部	8.0μm
トナー8	製造法1	3.7	4,500	3部	6.3μm
トナー9	製造法1	4.2	4,500	3部	6.3μm
トナー10	製造法2	1.2	6,500	3部	6.8μm
トナー11	製造法2	1.9	3,500	3部	7.2μm
トナー12	製造法2	1.9	6,500	4部	6.6μm
トナー13	製造法2	1.9	9,500	5部	7.8μm
トナー14	製造法2	2.3	5,500	3部	7.3μm
トナー15	製造法2	2.9	7,200	3部	6.2μm
トナー16	製造法2	3.2	3,500	3部	8.1μm
トナー17	製造法2	3.7	4,500	3部	6.2μm
トナー18	製造法2	4.2	4,500	3部	6.4μm

【0155】電子写真感光体の作製  
下記のごとくして感光体を作製した。

\* 【0156】

\*

# 感光体1

## 〈中間層〉

ポリアミド樹脂（アミランCM-8000：東レ社製）	60g
メタノール	1600ml
1-ブタノール	400ml

を混合し、溶解して中間層塗布液を調製した。この塗布液を円筒状アルミニウム基体上に浸漬塗布法で塗布し、※膜厚0.3μmの中間層を形成した。【0157】

## 〈電荷発生層〉

Y型チタニルフタロシアニン	60g
シリコーン樹脂溶液 （KR5240、15%キシレン-ブタノール溶液：信越化学社製）	700g
2-ブタノン	2000ml

を混合し、サンドミルを用いて10時間分散し、電荷発生層塗布液を調製した。この塗布液を前記中間層の上に浸漬塗布法で塗布し、膜厚0.2μmの電荷発生層を形成した。★成した。【0158】

## 〈電荷輸送層〉

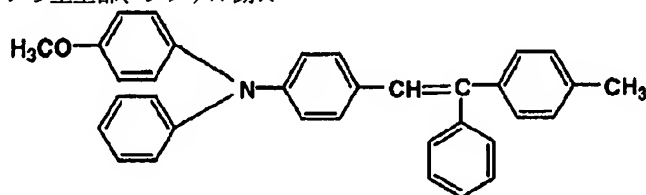
電荷輸送物質（D1）	200g
ビスフェノールZ型ポリカーボネート （ユーピロンZ300：三菱ガス化学社製）	300g
1,2-ジクロロエタン	2000ml

を混合し、溶解して電荷輸送層塗布液を調製した。この塗布液を前記電荷発生層の上に浸漬塗布法で塗布し、膜厚20μmの電荷輸送層を形成した。

【0159】〈表面保護層〉電荷輸送層の上にメチルシロキサン単位80モル%、メチルフェニルシロキサン単位20モル%からなるポリシロキサン樹脂10重量部にモレキュラーシーブ4Aを添加し、15時間静置し脱水処理した。この樹脂をトルエン10重量部に溶解し、これにメチルトリメトキシシラン5重量部、ジブチル錫

☆アセテート0.2重量部を加え均一な溶液にした。【0160】これにジヒドロキシメチルトリフェニルアミン（例示化合物T-1）6重量部とヒンダードアミン3重量部を加えて混合し、この溶液を乾燥膜厚1μmの表面保護層として塗布して、120℃、1時間の加熱硬化を行い、感光体1を作製した。【0161】【化13】

D1



# 【0162】感光体2

感光体1において表面保護層中のジヒドロキシメチルトリフェニルアミンを4-[2-(トリエトキシシリル)エチル]トリフェニルアミンに代えた以外は全く同様にして感光体を作製した。

# 【0163】感光体3

感光体1において表面保護層を形成せず、電荷発生層の上に膜厚20μmの電荷輸送層を形成した後、120℃、1時間の乾燥を行った以外は実施例1と同様にして感光体3を作製した。

# 【0164】特性評価

トナー1〜18に対してシリコーン樹脂を被覆した体積

◆平均粒径60μmのフェライトキャリアと混合してトナー濃度が6%の現像剤を調製した。

【0165】上記で調製した現像剤を使用し、コニカ社製デジタル複写機Konica7060を用い実写評価を実施した。条件は下記に示す条件である。感光体としては積層型有機感光体を使用した。

# 【0166】現像条件

DCバイアス ; -500V  
Ds d (感光体と現像スリーブ間距離) ; 600μm  
現像剤層規制 ; 磁性H-Cut方式  
現像剤層厚 ; 700μm  
現像スリーブ径 ; 40mm

## 31

又、感光体に残留する未転写トナーは、厚さ3.0mmのウレタンゴム製ブレードにてクリーニングする方法を採用した。ブレードと感光体との間に形成された角度は45°とした。

【0167】JIS K6301で測定される硬度は70°、引っ張り強さは393kg/cm<sup>2</sup>、反発弾性は52kg/cm<sup>2</sup>である。さらに、押圧力は18g/cmとした。

【0168】使用する画像支持体としては連量が55kgの普通紙を使用し、横方向に画像を形成した。また、  
10 画像形成条件としては高温高湿環境(33℃、85%RH)の環境条件にて上記現像剤を用いて印字評価を実施した。印字は1ドットの画像を2ドット間隔で形成したハーフトーン画像を使用し、A4で連続印字を行い、50000枚/日の印字を10日間行った後に、翌日朝一番に形成させた画像に関して画像欠陥の有無を目視にて判定した。判定基準は下記である。

【0169】

ランクA：画像欠陥無し

ランクB：画像流れが軽微に発生

ランクC：画像流れがハーフトーン画像に明確に存在

ランクD：画像流れがハーフトーン画像以外に文字画像でも発生。

【0170】さらに、画質評価は、画像の濃度、カブリ濃度を比較した。画像濃度はマクベス社製RD-918を使用し、絶対反射濃度で比較した。カブリは紙の濃度を「0」とした相対反射濃度で比較した。

【0171】なお、感光体との組み合わせ例を表2に、結果を表3に示す。

【0172】

【表2】

## 32

	トナー番号	感光体番号
実施例1	トナー1	感光体1
実施例2	トナー1	感光体2
実施例3	トナー2	感光体1
実施例4	トナー2	感光体2
実施例5	トナー3	感光体1
実施例6	トナー4	感光体1
実施例7	トナー5	感光体1
実施例8	トナー6	感光体1
実施例9	トナー6	感光体2
実施例10	トナー7	感光体1
実施例11	トナー8	感光体1
実施例12	トナー10	感光体1
実施例13	トナー10	感光体2
実施例14	トナー11	感光体1
実施例15	トナー11	感光体2
実施例16	トナー12	感光体1
実施例17	トナー13	感光体1
実施例18	トナー14	感光体1
実施例19	トナー15	感光体2
実施例20	トナー15	感光体1
実施例21	トナー16	感光体1
実施例22	トナー17	感光体1
比較例1	トナー9	感光体1
比較例2	トナー18	感光体1
比較例3	トナー1	感光体3
比較例4	トナー2	感光体3
比較例5	トナー6	感光体3
比較例6	トナー10	感光体3
比較例7	トナー11	感光体3
比較例8	トナー15	感光体3

【0173】

30 【表3】

	画像欠陥の有無		画像濃度		カブリ濃度	
	初期	50万枚後	初期	50万枚後	初期	50万枚後
実施例1	A	A	1.42	1.40	0.001	0.002
実施例2	A	A	1.42	1.40	0.001	0.002
実施例3	A	A	1.43	1.41	0.001	0.004
実施例4	A	A	1.42	1.41	0.001	0.004
実施例5	A	A	1.42	1.40	0.001	0.002
実施例6	A	A	1.43	1.41	0.001	0.003
実施例7	A	A	1.42	1.41	0.001	0.002
実施例8	A	A	1.43	1.41	0.001	0.003
実施例9	A	A	1.42	1.41	0.001	0.002
実施例10	A	A	1.42	1.40	0.001	0.003
実施例11	A	A	1.41	1.40	0.001	0.003
実施例12	A	A	1.43	1.41	0.001	0.003
実施例13	A	A	1.43	1.41	0.001	0.003
実施例14	A	A	1.42	1.41	0.001	0.004
実施例15	A	A	1.42	1.41	0.001	0.004
実施例16	A	A	1.43	1.41	0.001	0.003
実施例17	A	A	1.42	1.40	0.001	0.002
実施例18	A	A	1.41	1.40	0.001	0.002
実施例19	A	A	1.42	1.40	0.001	0.003
実施例20	A	A	1.42	1.40	0.001	0.003
実施例21	A	A	1.43	1.41	0.001	0.002
実施例22	A	A	1.43	1.41	0.001	0.003
比較例1	A	D	1.42	1.32	0.001	0.009
比較例2	A	C	1.42	1.33	0.001	0.009
比較例3	A	B	1.42	1.16	0.001	0.019
比較例4	A	B	1.41	1.13	0.001	0.021
比較例5	A	B	1.41	1.18	0.001	0.020
比較例6	A	B	1.41	1.13	0.001	0.019
比較例7	A	B	1.41	1.14	0.001	0.020
比較例8	A	B	1.40	1.15	0.001	0.021

【0174】表2、3から明らかなごとく、本発明内の組み合わせがいずれの特性も優れている。しかし、本発明外の組み合わせにおいては、少なくとも何れかの特性において実用上問題があることがわかる。

【0175】

【発明の効果】本発明により、電子写真に用いる感光体表面の劣化や膜剥がれを防止し、耐久性の高い画像形成方法と画像形成装置及びそれに用いる現像剤を提供することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一態様である画像形成装置の断面図。

【図2】この発明を適用するプロセスカートリッジの断面図及び斜視図。

【図3】クリーニング機構の構成断面図。

【図4】クリーニングブレードにより感光体ドラム上のトナーがかき落とされる状況を示す図。

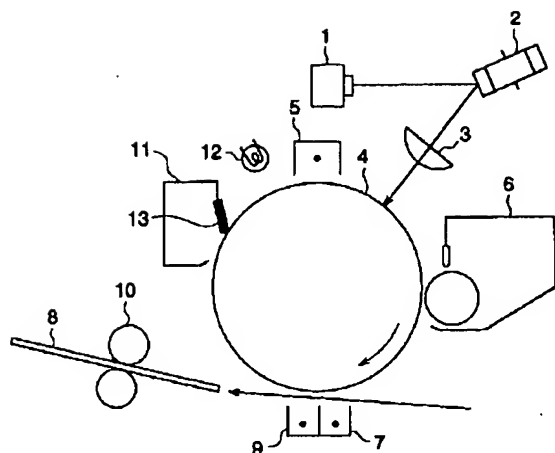
【図5】クリーニングブレードのホルダーと感光体ドラ\*

\*  $\mu$ のなす交差角 $\phi$ を説明する図。

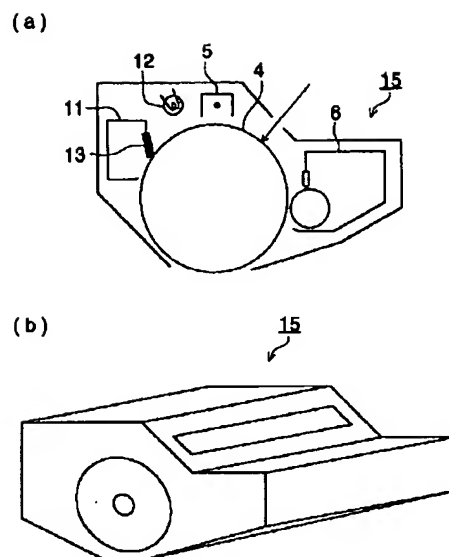
30 【符号の説明】

- 1 半導体レーザー光源
- 2 ポリゴンミラー
- 3  $f\theta$ レンズ
- 4 感光体ドラム
- 5 帯電器
- 6 現像器
- 7 転写器
- 8 画像支持体（記録材）
- 9 分離極
- 10 定着器
- 11 クリーニング器
- 12 帯電前露光（PCL）
- 13 クリーニングブレード
- 15 プロセスカートリッジ

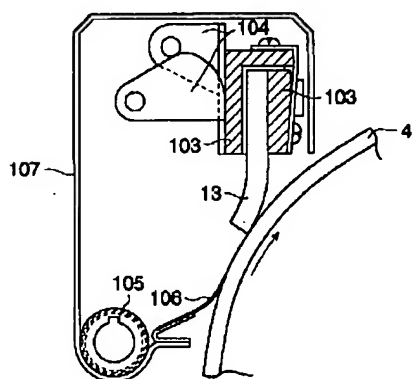
【図1】



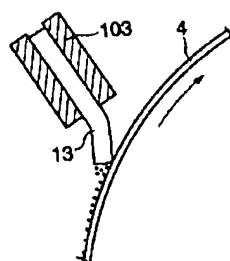
【図2】



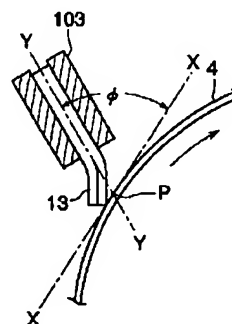
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 小鶴 浩之  
東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式  
会社内  
(72)発明者 榎 さゆり  
東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式  
会社内

(72)発明者 伊丹 明彦  
東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式  
会社内  
Fターム(参考) 2H005 AA06 CA04 CA13 CA14 EA06  
2H068 AA03 AA05 AA20 BB33 BB49  
BB57 FC08